

(Partial Translation)

(19) Japanese Patent Office (JP)

(12) Publication of Patent Application (A)

(11) Publication No.: 50-44281

(43) Date of publication: 21.04.75

(22) Date of filing: 23.08.73

1. Title of the invention

**METHOD FOR COPOLYMERIZATION OF OLEFIN
WITH NONCONJUGATED DIENE**

2. Claim

A method for copolymerization of ethylene or α -olefin with nonconjugated diolefins under existence of a catalyst obtainable from (a) a transition metal catalytic composition comprising a compound that contains titanium or vanadium supported by a solid compound containing magnesium and insoluble in a polymerization solvent, and (b) an organometallic compound catalytic composition selected from the group consisting of organometallic compounds of metals of groups 1-3 in the periodic table.



特 許 願

① 日本国特許庁

公開特許公報

昭和48年2月23日

特許庁長官 斎藤 英 雄 殿

1. 発明の名称
オレフィンと非共役ジエンとの共重合法
2. 発明者
住 所 広島県大竹市玖波五丁目1番15号

氏 名 フジ 三 郎 (外1名)

3. 特許出願人

住 所 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
名 称 (588) 三井石油化学工業株式会社
代 表 者 島 居 保 治

4. 代 理 人 〒 107

住 所 東京都港区赤坂一丁目9番15号
日本自動車会館

氏 名 (6078) 弁理士 小田島平吉 (外1名)
電 話 東京 585-2256

① 特開昭 50-44281

④ 公開日 昭 50. (1975) 4. 21

② 特願昭 48-93823

② 出願日 昭 48. (1973) 8. 23

審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号 6779 45

7188 45 7215 45

6779 45

⑤ 日本分類

263C11
263C3
263C2
263A272.11

⑤ Int. Cl²

C08F210/02
C08F210/04
C08F 4/62
C08F 4/02
(C08F210/02
C08F236/20)
(C08F210/02
C08F232/06)

明 細 書

1. 発明の名称
オレフィンと非共役ジエンとの共重合法

2. 特許請求の範囲

- ① マグネシウムを含み重合溶媒に不溶の固体化合物に担持されたチタンまたはバナジウムを含む化合物からなる遷移金属触媒成分(a)と周期律表第1族ないし第3族の金属の有機金属化合物から選ばれる有機金属化合物触媒成分(b)とから得られる触媒の存在下に、エチレンまたは α -オレフィンと非共役ジオレフィン類との共重合方法。

3. 発明の詳細な説明

- ① 本発明は、いわゆるチーグラ-法によるオレフィンと非共役ジエンとの共重合方法に関する。
ポリオレフィン、特にポリエチレンの用途はその改質法の発達により多岐にわたっており、

通常の成形用途に加え、ジエン類、特にブタジエンを共重合させることにより二重結合を分子中に含むものは加硫用にまでその用途は次第に拡大されつつある。

本発明の目的は、加硫可能なポリオレフィンを製造するに際し、従来の方法に比べ格段にすぐれた性能を発揮する重合触媒による、非共役ジエン類との共重合方法を提供するものである。

本発明はマグネシウムを含み、重合溶媒に不溶の固体化合物に担持されたチタンまたはバナジウムを含む化合物からなる遷移金属触媒成分(a)と周期律表第1族ないし第3族金属の有機金属化合物触媒成分(b)との組合せにより得られる触媒の存在下にエチレンまたは α -オレフィンと非共役ジオレフィン類とを共重合させる方法に関する。

本触媒を使用したオレフィンと非共役ジエン類との共重合においては、次の長所を挙げることができる。

- (1) チタン触媒成分当りのポリマー収量が極めて

て高いため、生成共重合体から触媒残留物を除去する必要が全くない、

- ② 非共役ジエンの共重合においてオレフィン単独重合と比較して重合活性の低下が殆んどみとめられない（これはブタジエンの様な共役ジエンとの共重合の場合、これら特定の触媒を使用しても重合活性が約10分の1に低下することと較べると驚くべきことである）、
- ③ 共重合体中に存在する二重結合の数が従来の触媒により得られる共重合体に比較して多い。

触媒(a)成分としては、マグネシウム化合物、好ましくは、ハロゲン化マグネシウム、酸化マグネシウムまたは水酸化マグネシウムに化学的にチタンまたはバナジウムを結合させたものである。

上記遷移金属成分を担持するマグネシウム化合物の中で特に有効なものとしては、次の2種類を例示できるが本発明はこれに限定されるものではない。

- ④ シウム化合物を懸濁しておき、これにアルコールを加えて攪拌する。処理は室温ないし60°C以下で行なえば一般には十分である。アルコールの使用量は無水マグネシウム化合物1モルにつき通常、1ないし2モル、好ましくは4ないし6モルに選ぶ。

- ⑤ アルコールで予備処理されたマグネシウム化合物に添加される周期表第1族ないし第3族金属の有機金属化合物の例としては、一般式 RM （ここで R はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはこれらの結合からなる基、 M は Li 、 Na 、 K を表わす）で表わされる第1族金属の有機金属化合物、一般式 $MAgR$ 、（ここで R および M は前記したと同じ）で表わされる第1族金属と Ag との錯アルキル化物、一般式 $RR'M'$ （ここで M' は Mg 、 Ca 、 Cd を表わし、 R は前記と同じ、 R' はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはこれらの結合からなる基である）で表わされる第2族金属の有機金属化合物、一般式 $RR'R''Ag$ 、 $RR'AgX$ 、

特開 昭50-442812

- (イ) チタンまたはバナジウム化合物を担持するに当り、使用する水酸化マグネシウムにおいて、その平均粒径が 1μ 以上 70μ 以下で且つその比表面積が 20 ないし $100\text{ m}^2/\text{g}$ であるものの、

- (ロ) 無水マグネシウムハロゲン化物のアルコール予備処理物に周期表第1族ないし第3族金属の有機金属化合物を、前者のアルコール性水酸基に対し 0.5 ないし 1.0 モル倍の有機基に相当する量で反応させることによつて得られるマグネシウム化合物。

該マグネシウム化合物の予備処理に用いられるアルコールとしては、脂肪族および芳香族アルコールを挙げることができるが、好ましいものは低級脂肪族アルコールであつて例えば、メタノール、エタノール、ブタノールなどである。

上記のアルコールによるマグネシウム化合物の予備処理の方法としては、両者を接触させ得るあらゆる方法が使用できるが、通常はヘキサンなどの不活性炭化水素中に市販の無水マグネ

$RR'Ag(OR'')$ 、 $RAg(OR')(OR'')$ 、 $RAg(OR')X$ 、（ここで R 、 R' 、 R'' はアルキル基、シクロアルキル基、

アリール基またはこれらの結合からなる基を示し、Xはハロゲンを表わす)などで繋ぎ合わされる有機アルミニウム化合物を用いることができる。

⑤ 触媒(a)成分調製の際の有機金属化合物の使用量は本発明の目的を達成するに当り極めて重要であり、その使用量はマグネシウム化合物に添加されたアルコールの水酸基1モルに対し、有機金属化合物の有機基が0.5ないし1.0モルに相当する量に達する。

⑥ 本発明において前記マグネシウム担体粒子表面に結合させるチタンもしくはバナジウムのハロゲン化合物としては、例えば四塩化チタン、四臭化チタン、四塩化バナジウム、オキシ三塩化バナジウムおよびジ(ローブトキシ)二塩化チタン、トリ(ローブトキシ)塩化チタン、エトキシ三塩化チタンのようなアルコキシ塩化チタンを例示することができる。

⑦ チタンあるいはバナジウムのハロゲン化合物を上記(4)または(5)で調製されたマグネシウム化合物からなる固体粒子の表面に化学的に固定す

るには好ましくは該マグネシウム化合物をチタンまたはバナジウム化合物液中またはそれらの不活性溶剤溶液中に浸漬し、特に制限はないが一般に60ないし200°Cで30分ないし5時間程度の加熱下に粒子表面に結合せしめる。もちろん処理は~~溶媒~~酸および水分の実質的不存在下、通常は不活性ガス雰囲気中で行なわれる。

次いで未反応のチタンまたはバナジウムのハロゲン化合物を濾過または傾瀉により除去した後、チタンまたはバナジウムのハロゲン化合物と結合せしめられたマグネシウム化合物の固体粒子を適当な不活性溶剤、例えばヘキサン、ヘプタン、灯油などで洗浄し、未結合のチタンまたはバナジウムのハロゲン化合物をできるだけ除去するのが良い。洗浄された固体粒子を触媒成分として使用するに当つては、これを乾燥せずに不活性溶剤の懸濁液とするか、または乾燥した不活性ガス気流中あるいは減圧条件下で洗液を揮発させ固体粉末とするなどの種々の方式を採用できる。化学的に固定されていないチタ

ンまたはバナジウム化合物の付着は好ましくないが、本発明方法の目的を阻害しない附随的微量の存在は許容できる。

⑧ 触媒(b)成分としてはトリアルキルアルミニウム、ジアルキル亜鉛、アルキルリチウム類が好ましい。具体的にはトリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリブチルアルミニウムの様な、トリアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジブチルアルミニウムハイドライドの様なジアルキルアルミニウムハイドライド、ジエチル亜鉛、ジブチル亜鉛などを挙げることができる。

⑨ 本発明の触媒以外の類似触媒系、例えば本発明のトリアルキルアルミニウムの代りに、ジアルキルアルミニウムハライドの様なハロゲン原子を有する有機アルミニウム化合物を用いる場合、さらには、チタン化合物として担体に担持されていない液状の四塩化チタンや四塩化チタンと有機金属または金属アルミニウムとの反応生成物である固体の低原子価チタン化合物を使

用する場合には、共重合体の収率が低い。

本発明の触媒により、重合活性の低下を伴うことなく、エチレンその他 α -オレフィンと比較的効率よく共重合するジエン類は各種非共役ジエン、例えばメチレンノルボルネン、エチリデンノルボルネン、シクロペンタジエン等のアルキリデンノルボルネン、1,6-オクタジエン、1,4-ヘキサジエン等の5個以上の炭素原子を含む非共役アルカジエンに限られ、ブタジエン、イソブレン、1,2-ヘキサジエンの様な共役ジエンは、たとえ共重合しても重合活性の低下を伴うので適当でない。

本発明によるエチレンその他 α -オレフィンと非共役ジエンとの共重合反応は、通常のチーグラ-型重合と同様に行なわれ得る。すなわち通常、適当な不活性溶剤中に触媒を加え、その中にエチレンおよび非共役ジエンを供給することにより行なわれる。不活性溶剤としてはヘキサン、ヘプタン、灯油などの飽和脂肪族炭化水素、シクロヘキサンなどの飽和脂環族炭化水素

- が使用される。触媒の使用量は担体に担持されているチタンまたはバナジウム化合物のチタンまたはバナジウム原子1mmolあたりトリアルキルアルミニウムにおいてはその1ないし20mmolの範囲が適当である。またトリアルキルアルミニウムの装入量は不活性溶媒1ℓあたり0.1ないし10mmolの範囲にあることが好ましい。重合温度は0ないし200℃、特に60ないし160℃に選ぶのが適当である。重合圧力は通常、常圧ないし100気圧の範囲の適当な値に選ぶことができる。

- 本発明方法によれば生成共重合体中の非共役ジエンの含有率を変化させることが可能であるが、成形容易で、かつ硫黄加硫可能な樹脂とするためには、ヨウ素価2ないし30になる様に非共役ジエンの共重合率を調整することが好ましい。かかる共重合体を得るためには、重合器に装入する単量体をエチレン重量当り非共役ジエン類を好ましくは4ないし50wt%の割合で供給する。また均一な品質の共重合体を得るためには原料の

21mg/g(担体)、105mg/g(担体)であった。

(重合)

- 中間装入器付き2ℓオートクレーブに溶媒として1ℓの軽灯油を入れ、オートクレーブ内を充分窒素で置換した後、中間装入器にエチリデンノルボルネン10g、オートクレーブ中の灯油中にトリエチルアルミニウム3mmolおよび上の様にして調製したチタン成分担持固体粒子触媒成分200mgを加え90℃に昇温した。
- 次に水素3.5kg/cm²とエチレン3.5kg/cm²とを装入し、全圧が7kg/cm²になるようにエチレンを連続的に加えながら、一方では、中間装入器中のエチリデンノルボルネンを2時間にわたつて全量が入るにように連続的に滴下しつつ重合を行なった。重合後溶媒を分離し、直ちにそのまま乾燥を行なったところ、見掛け密度0.360g/cm³の白色ポリエチレン310gを得た。このポリエチレンのヨウ素価を測定すると5.0で約7.3gのエチリデンノルボルネンが

特開 昭50-44281(4)

エチレンと非共役ジエン類は一定の比率で同時に重合器内に供給するのが好ましい。

触媒の存在する溶媒中にエチレンおよび非共役ジエン類を供給し、重合体が生成した後、重合体は重合溶媒より分離されるが、生成重合体は含有灰分が非常に少ないので、特に後処理することなくそのまま実用に供せられる。

実施例1ならびに比較例1および2

市販の水酸化マグネシウムを粉碎し、篩分けした平均粒径10μ、比表面積50m²/gの水酸化マグネシウム固体粒子を真空乾燥器中80℃で1時間乾燥したもの100gに対し、四塩化チタン1ℓを加え、攪拌しながら140℃に加熱した。90分間この状態に保つた後、攪拌を止め、120℃に保ちながら固体粒子を沈降させる。上澄液を傾瀉で除き、精製ヘキサンで洗浄液に塩素が検出されなくなるまで固体粒子を充分洗浄する。得られた固体粒子に化学的に固定されたチタン、塩素を分析したところ、それぞれ

共重合していることが判つた。

比較例 1

比較のため、固体粒子を用いずに四塩化チタンとトリエチルアルミニウムとを触媒として使用し、チタンおよびアルミニウムの触媒濃度を実施例1に等しくし、あとは実施例1同様に操作してエチレンとエチリデンノルボルネンとの共重合を試みた結果、重合体収量はわずか25gであり、そのヨウ素価は3.0という低い値であった。

比較例 2

比較のため、実施例と同一の実験条件でエチリデンノルボルネンの代りにブタジエン10gをエチレンガスと共に連続的に供給し、重合を試みたところ、重合体収率は50gにすぎなかった。

実施例 2

- 実施例 1 と同一条件でエチリデンノルボルネンの代りに、1,6-オクタジエン 50g を連続的に滴下しながら 2 時間にわたってエチレンと
- ④ 1,6-オクタジエンとの共重合を行なった。溶媒を分離し、触媒を特にメタノールなどで不活性化することなく、直ちに生成共重合体の乾燥を行なったところ、見掛け密度 0.291 g/cm^3 の白色ポリエチレン 320g を得た。この共重合体のヨウ素価は測定によると 15 であり、約 20g の 1,6-オクタジエンが共重合していることが判る。

実施例 3

- 市販の無水塩化マグネシウム 1mol を 4ℓ の灯油中に溶解し、室温でこれに 6mol のエタノールを加えて 1 時間かきまぜた。次に、ジエチルアルミニウムクロリド 2.9mol を室温で滴下し、1 時間かきまぜた。四塩化チタン 500cc を加えて後、系を 60°C に昇温して 3 時間かき
- ④

比較例 3

- 実施例 2 と同様で、ジシクロペンタジエンの代りにイソプレン 50g を使つて同様の重合を行なったところ、重合体収率は、わずか 14g しかなく、そのヨウ素価は 5.0 という低い値であつた。
- ④

特許出願人 三井石油化学工業株式会社
代理人 小田島平吉 外 1 名

特開 昭 50-44281(5)

まぜながら反応を行ない、反応終了後、焼酎によつて上澄層を充分に新鮮な灯油で洗浄した。反応生成物の懸濁液中のチタン含有量を比色分析法により、塩基含有量を比濁分析法により定量化した。固体部分 1g 当たり、20mg のチタンおよび 540mg の塩素が含有されていた。

(重合)

ジシクロペンタジエン 50g を収容した中間投入器付き実効容積 2ℓ のオートクレーブに 1ℓ の灯油、0.3mmol のトリエチルアルミニウムおよび前項で調製したチタン触媒成分をチタン原子に換算して 0.0025mmol を加え、系を 130°C に昇温した。水を 3 kg/cm^2 圧入した後、全圧を 7 kg/cm^2 に保つようにエチレンを送入し、かつジシクロペンタジエンを重合中 1 時間当たり 25g の速度で滴下しつつ 2 時間にわたつて重合を行ない共重合体 120g を得た。そのヨウ素価が 28 であることから約 17g のジシクロペンタジエンが共重合していることが判つた。

5. 添付書類目録

- | | |
|-------------|-----|
| (1) 明 細 書 | 1 通 |
| (2) 委 任 状 | 1 通 |
| (3) 願 書 副 本 | 1 通 |

/ 付 録

6. 前記以外の発明者および代理人

- (1) 発 明 者
イワノ ムロ *
山口県岩国市室の木町一丁目 2 番 5 号
カシワ ノリ オ
村 奥 夫

(2) 代 理 人 千 107

東京都港区赤坂一丁目 9 番 15 号

日本自転車会館

(6314) 弁 理 士 深 浦 秀 夫

電話 東京 585-2256